

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100253 A1

(51) 国際特許分類⁷: C02F 1/28, 1/52, 1/66, 9/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004753

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 香川大学長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY THE PRESIDENT OF KAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7600016 香川県高松市幸町1番1号 Kagawa (JP). オリンパスニューセンチュリー株式会社 (OLYMPUS NEW CENTURY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040032 東京都中央区八丁堀1丁目7番7号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 掛川 寿夫 (KAKEGAWA, Hisao) [JP/JP]; 〒7700852 徳島県徳島市徳島町2-32-1103 Tokushima (JP). 末永 慶寛 (SUE-NAGA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒7610121 香川県木田郡牟礼町牟礼1440 Kagawa (JP). 柿沼 修造 (KAKINUMA, Syuzo) [JP/JP]; 〒2702221 千葉県松戸市紙敷1138番地8 Chiba (JP).

(74) 代理人: 山内 康伸 (YAMAUCHI, Yasunobu); 〒7600023 香川県高松市寿町1丁目1番8号日本生命高松駅前ビル3階山内特許事務所 Kagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF TREATING STRONGLY ACID WASTEWATER CONTAINING HARMFUL SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法

(57) Abstract: A method of treating a strongly acid wastewater containing a harmful substance. By the method, harmful substances such as fluorine, boron, copper, lead, arsenic, hexavalent chromium, and cadmium can be safely removed from wastewaters without fail. The method, which is for treating a strongly acid liquid (1A) containing a harmful substance, comprises conducting the following steps in this order: an adsorption/precipitation step (S1) in which hydroxyapatite (11) is mixed with the strongly acid liquid (1A) to precipitate the harmful substance as a solid matter; a neutralization step (S2) in which an alkaline substance (12) is mixed with the treated acid liquid (3A) containing the solid matter precipitated to neutralize the liquid (3A); and a coagulation step (S3) in which the treated liquid (4A) which has been neutralized is mixed with a coagulant (13) to coagulate the solid matter precipitated. The harmful substance in the strongly acid liquid (1A) can be effectively fixed and can be removed in a safe form. The concentration of the harmful substance in the liquid can be lowered through the treatment. There is no need of heating the liquid in each step and the treatment can be carried out at ordinary temperature. The harmful substance can hence be treated safely.

(57) 要約: フッ素およびホウ素、銅、鉛、ヒ素、六価クロム、カドミウム等の有害物質を安全かつ確実に廃液から除去することができる有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法を提供する。有害物質を含有する強酸性液体1Aの処理方法であって、強酸性液体1Aにハイドロキシアパタイト11を混合して、有害物質を固形成分として沈殿させる吸着沈殿工程S1と、固形成分が沈殿した酸性処理液3Aに、アルカリ性物質12を混合して中和する中和工程S2と、中和された中和処理液4Aに凝集剤13を混合して、沈殿した固形成分を凝集させる凝集工程S3とを、順に実行する。強酸性液体1A中の有害物質を効果的に固定することができ、安全な形で除去することができ、しかも、処理後の液体中に含まれる有害物質の濃度を低下させることができる。しかも、どの工程においても液体を加熱する必要がなく、常温で処理できるから、安全に有害物質を処理することができる。

WO 2005/100253 A1

明細書

有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法

5 技術分野

- 本発明は、有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法に関する。ガラス加工工場や液晶加工工場、メッキ工場、半導体工場等から排出される強酸性廃液には、毒性の強いフッ素やホウ素、鉛、ヒ素等の含有物質が含まれている場合があり、かかる廃水はそのまま排出すれば環境汚染につながるため、工場等内において無害化処理、つまり、有毒物質を除去または中和して排出することが必要である。しかし、強酸性のフッ化水素や、フッ素と結合して三フッ化ホウ素等を形成するホウ素、また、銅等の重金属を含む廃液は、その処理に手間がかかり、かつ無害化するには特殊な処理が必要である。また、フッ素およびホウ素の廃水処理基準値が引き下げられることから、より一層の高度な無害化処理が求められる。
- 10 本発明は、フッ素やホウ素等の有害物質を効果的に廃液から除去するための有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法に関する。
- 15

背景技術

- フッ素等を含む強酸性の廃液を処理する方法として、カルシウム化合物やアルミニウム化合物等を廃液に加えることによって廃液中のフッ素を固定して、沈殿物として除去する方法が開発されており（特許文献1～4）、廃液中のフッ素濃度を、廃水処理基準値（15 ppm以下）とすることについて一定の効果が得られている。
- 20

- しかるに、従来例1の方法は、処理工程において加熱処理を行うため、加熱装置が必要があり、また、廃液を所定の温度まで上昇させるのに時間がかかる等の問題が生じる可能性があり、危険である。
- 25

また、従来例2～4の方法は、廃液に含まれるフッ素の濃度がせいぜい数万ppmにすぎず、ガラス加工工場や液晶製造（加工）工場等から排出される数十万ppmのフッ素を含む廃液の処理についてフッ素除去効果が得られるかどうかは不明である。

さらに、いずれの従来例も、フッ素濃度は減少させることに成功しているものの

、ホウ素濃度は減少させることができていない。新しい廃水処理基準では、ホウ素の基準値が大幅に下げられるため、廃液中に残留するホウ素の濃度をフッ素と同時かつ大幅に低下させることができる処理方法が望まれるが、従来例 1～4 の方法では、新しい廃水処理基準値を達成することは不可能である。

5 【特許文献 1】 特開平 6－1 7 0 3 8 0 号

 【特許文献 2】 特開平 7－1 6 5 7 7 号

 【特許文献 3】 特開平 8－6 6 6 8 7 号

 【特許文献 4】 特開平 9－1 1 7 7 7 5 号

10 発明の開示

（発明の目的）

本発明は上記事情に鑑み、フッ素およびホウ素、銅等の有害物質を安全かつ確実に廃液から除去することができる有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法を提供することを目的とする。

15 （発明の構成）

第 1 発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、有害物質を含有する強酸性液体の処理方法であって、強酸性液体にハイドロキシアパタイトを混合して、有害物質を固形成分として沈殿させる吸着沈殿工程と、固形成分が沈殿した酸性処理液に、アルカリ性物質を混合して中和する中和工程と、中和された中和処理液に凝集剤を混合して、沈殿した固形成分を凝集させる凝集工程とを、順に実行することを特徴とする。

第 2 発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、第 1 発明において、前記吸着沈殿工程を行う前に、強酸性液体にアルカリ性物質を混合して中和する前中和工程と、該前中和工程において中和された前中和処理液に、凝集剤を混合し、該前中和工程において沈殿した固形成分を凝集させる前凝集工程と、該前凝集工程によって凝集された固形成分を除去し、固形成分が除去された凝集処理液に、酸性物質を混合して強酸性液体にする酸化工程とを、順に実行することを特徴とする。

第 3 発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、第 1 または 2 発明において、前記吸着沈殿工程において、吸着凝集剤を混合することを特徴とする。

第4発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、第3発明において、前記吸着沈殿工程において、ハイドロキシアパタイトを加えてから、吸着凝集剤を混合することを特徴とする。

5 第5発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、第1、2、3または4発明において、前記吸着沈殿工程から前記凝集工程までを繰り返し実行する場合において、前記凝集工程後において、固形成分が除去された処理液を強酸性にすることを特徴とする。

第6発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、第5発明において、前記凝集工程において、中和処理液を弱酸性からアルカリ性の処理液にしてから、凝集された固形成分を除去することを特徴とする。

(発明の効果)

第1発明によれば、強酸性液体を中和する前に、強酸性のままの状態ではイドロキシアパタイトを加えるから、強酸性液体中に有害物質が不安定な状態で存在するときに、ハイドロキシアパタイトに吸着させることができる。すると、アルカリ性物質を加えてからハイドロキシアパタイトを加える場合に比べて、ハイドロキシアパタイトによる有害物質の吸着効率を高くすることができる。そして、中和過程において強酸性液体を中和すれば、液体が弱酸性となった段階で凝集剤を加えることができるので、凝集剤によってハイドロキシアパタイトとともに沈殿した有害物質を含む固形成分を確実に固定することができる。そして、中和された中和処理液は安全であるから、固形成分を濾過したり脱水したりすることによって中和処理液から除去することができる。よって、上記工程を行うことによって、強酸性液体中の有害物質を固定した状態で除去することができるから、処理後の液体中に含まれる有害物質の濃度を安全かつ確実に低下させることができる。しかも、どの工程においても液体を加熱する必要がなく、常温で処理できるから、安全に有害物質を処理することができる。

第2発明によれば、吸着沈殿工程を行う前に、液体に中和処理を行ってから強酸性に戻しており、処理する液体の酸性度を調整してから吸着沈殿工程を行うので、吸着沈殿工程を安全に行うことができる。そして、前中和工程等を行うことによって、前吸着沈殿工程を行う前にある程度有害物質を除去しているから、吸着沈殿工

程におけるハイドロキシアパタイトによる有害物質の吸着効率をさらに高くすることができる。

第3発明によれば、アルミニウム塩やカルシウム塩などの吸着凝集剤によって有害物質を吸着して固形成分として沈殿させることができるから、酸性処理液中の有害物質の濃度を低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

第4発明によれば、ハイドロキシアパタイトで除去できなかった有害物質があっても、アルミニウム塩やカルシウム塩などの吸着凝集剤によって固形成分として沈殿させることができるから、酸性処理液中の有害物質の濃度を低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

第5発明によれば、吸着沈殿工程から凝集工程までの処理を複数回行うから、有害物質の除去効率を高めることができる。

第6発明によれば、処理液を弱酸性からアルカリ性にしてから強酸性とすることによって、処理液が強酸性となる過程においても有害物質を固形成分である中和塩や錯体、共沈混合物等として沈殿させることができるから、酸性処理液中の有害物質の濃度を低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本実施形態の有害物質を含有する強酸性液体の処理方法のフローチャートである。

図2は、前処理工程を備えた有害物質を含有する強酸性液体の処理方法のフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の実施形態を図面に基づき説明する。

本実施形態の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、ガラス加工工場廃水、メッキ工場、半導体工場等の強酸性廃水に含まれる、フッ素やホウ素、銅、鉛、六価クロム、ヒ素等を効果的かつ安全に除去することができる処理方法であり、とくに、半導体工場から排出される銅エッチング廃液やガラス処理工場から排出され

るフッ素とホウ素の両方を含有するガラスエッチング廃液の処理に非常に有効な方法である。

以下に、本実施形態の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法を説明する。

図1は本実施形態の有害物質を含有する強酸性液体の処理方法のフローチャートである。図1における強酸性液体1Aは、有害物質を含有する強酸性廃水である銅エッチング廃液やガラスエッチング廃液等のpH0.1以下である強酸性の液体である。

この強酸性液体1Aに対して、ハイドロキシアパタイト11を混合すると（吸着沈殿工程S1）、ハイドロキシアパタイト11は、強酸性液体1A中に粉末や粒状の状態で懸濁した後、銅イオンやフッ素、ホウ素等を吸着して沈殿する。つまり、ハイドロキシアパタイト11が有害物質を吸着して固定するから、有害物質を固形成分として沈殿させることができるのである。

ついで、有害物質が固形成分として沈殿した状態（以下、酸性処理液3Aという）にアルカリ性物質12を混合すると、酸性処理液3Aを中和することができ、pH7～9程度の液体（以下、中和処理液4Aという）となる（中和工程S2）。

なお、酸性処理液3Aに加えるアルカリ性物質12とは、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム、アンモニア溶液、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等であるが特に限定はない。

そして、中和処理液4Aに凝集剤13を混合すれば、沈殿していた固形成分を凝集させることができるから（凝集工程S3）、中和処理液4Aを濾過すれば（濾過工程S4）、有害物質を安定な状態で除去することができ、有害物質の濃度が低い処理液2Aとすることができる。

なお、中和処理液4Aに混合する凝集剤13は、例えば、酸化アルミニウムや酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ゼオライト、シリカゲル等の無機または有機凝集剤等であるが特に限定はない。

さらになお、中和処理液4Aから、凝集した固形成分を除去する方法は、濾過に限られず、凝集した固形成分を脱水して除去してもよく、とくに限定はない。ただし、脱水する場合には、中和処理液4Aを脱水装置や脱水機によって回収す

ることが必要である。

本実施形態の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、上記のごとき手順で強酸性液体 1 A を処理するから、以下のごとき利点が得られる。

5 (1) 強酸性液体 1 A を中和する前に、強酸性のままの状態では、ハイドロキシアパタイト 1 1 を強酸性液体 1 A に加えているから、強酸性液体 1 A 中に有害物質が不安定な状態で存在するときに、ハイドロキシアパタイト 1 1 に吸着させることができる。すると、アルカリ性物質を加えて強酸性液体 1 A を中和してから、ハイドロキシアパタイト 1 1 を加える場合に比べて、ハイドロキシアパタイト 1 1 による有害物質の吸着効率を高くすることができる。

10 (2) ハイドロキシアパタイト 1 1 による有害物質の吸着させた後で、酸性処理液 3 A を中和して中和処理液 4 A としている。すると、酸性処理液 3 A が中和される過程において、酸性処理液 3 A が弱酸性となった段階で凝集剤 1 3 を加えることができる。すると、強酸性の状態では、十分な吸着効果・凝集効果を発揮できなかった凝集剤 1 3 であっても、常に、安定かつ確実に吸着効果・凝集効果を発揮させる
15 ことができるから、凝集剤 1 3 によってハイドロキシアパタイト 1 1 とともに沈殿した有害物質を含む固形成分を確実に固定することができる。

(3) 中和処理液 4 A としてから固形成分を除去しているから、強酸性の状態では、十分な吸着効果・凝集効果を発揮できなかった凝集剤 1 3 であっても、常に、安定かつ確実に吸着効果・凝集効果を発揮させることができる。そして、中和処理液
20 4 A は安全であり、固形成分を濾過や脱水などの簡単な方法によって中和処理液 4 A から安全かつ確実に除去することができる。

よって、本実施形態の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法によれば、強酸性液体 1 A 中の有害物質を効果的に固定することができ、安全な形で除去することができ、しかも、処理後の処理液 2 A 中に含まれる有害物質の濃度を低下させるこ
25 とができる。

そして、どの工程においても各段階の液体を加熱する必要がなく、常温で処理できるから、安全に有害物質を処理することができる。

また、処理液 2 A に酸性物質 1 4 を加えた再処理液 5 A を再び強酸性液体 1 A に戻せば（酸化工程 S 5）、吸着沈殿工程 S 1、中和工程 S 2、凝集工程 S 3、濾

過工程 S 4 を複数回行うことができるから、有害物質の除去効率を高めることができ、濾過工程 S 4 終了後の処理液 2 A 中の有害物質の濃度を大幅に低下させることができる。例えば、銅エッチング廃液であれば、銅の濃度を 1 ppm 以下、六価クロムの濃度を 0.05 ppm 以下にまで低下させることができ、ガラスエッチング廃液であれば、フッ素の濃度を 1 ppm 以下、ホウ素の濃度を 20 ppm 以下にまで低下させることができる。

とくに、凝集工程 S 3 において上述したようなアルカリ性物質 1 2 を加えて中和処理液 3 A をアルカリ性にすると、処理液 2 A はアルカリ性となるが、このアルカリ性の処理液 2 A に酸性物質 1 4 を混合した場合、処理液 2 A が酸性となる過程において、有害物質を中和塩として沈殿させることができるから、処理液 2 A 中の有害物質の濃度を低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

なお、処理液 2 A に混合する酸性物質 1 4 は、例えば、硫酸や塩酸、硝酸等であるが特に限定はない。

さらに、吸着沈殿工程において、ハイドロキシアパタイト 1 1 とともにアルミニウム塩やカルシウム塩などの吸着凝集剤を混合すれば、アルミニウム塩等の吸着凝集剤によっても有害物質を吸着して固形成分として沈殿させることができるから、酸性処理液 3 A 中の有害物質の濃度を低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

とくに、ハイドロキシアパタイト 1 1 を加えた後、上述したようなアルカリ性物質 1 2 を加えて酸性度を、pH 1 ～ 3 程度に低下してからアルミニウム塩を加えれば、ハイドロキシアパタイト 1 1 だけでは除去できなかった有害物質があっても、アルミニウム塩によって固形成分として沈殿させることができるから、酸性処理液 3 A 中の有害物質の濃度をより一層低下させることができ、有害物質の除去効率を高めることができる。

なお、アルミニウム塩とは、例えば、ポリ塩化アルミニウムや酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム等、カルシウム塩とは、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等であるが特に限定はない。また、その他の吸着凝集剤としては、ゼオライトや有機凝集剤等があるが、特に限定はない。

。

また、強酸性液体 1 A が、高濃度（数十万 ppm 以上）のフッ素、ホウ素を含有する液体の場合には、前記吸着沈殿工程 S 3 を行う前に、以下のごとき前処理工程を行うと、より効果的かつ安全にフッ素、ホウ素の濃度を低下させることができる。

図 2 は前処理工程を備えた有害物質を含有する強酸性液体の処理方法のフローチャートである。図 2 に示すように、強酸性液体 1 A にアルカリ性物質 1 2 を混合して、強酸性液体 1 A を中和する（前中和工程 P S 1）。すると、強酸性液体 1 A が中和されて前中和処理液 4 B となる過程において、有害物質を固形成分である中和塩として沈殿させることができる。

この前中和処理液 3 B に凝集剤 1 3 を混合すれば、沈殿していた固形成分を凝集させることができるから（前凝集工程 P S 2）、前中和処理液 4 B を濾過すれば（前濾過工程 P S 3）、有害物質を安定な状態で除去することができ、有害物質の濃度が低い凝集処理液 5 B とすることができる。

なお、前中和処理液 4 B から、凝集した固形成分を除去する方法は、濾過に限られず、凝集した固形成分を脱水して除去してもよく、とくに限定はない。ただし、脱水する場合には、前中和処理液 4 B を脱水装置や脱水機によって回収することが必要である。

また、凝集処理液 5 B に酸性物質 1 4 を加えれば（酸化工程 P S 4）、凝集処理液 5 B を強酸性の強酸性液体 1 B とすることができるから、その後、強酸性液体 1 B に対して、上述した吸着沈殿工程 S 1、中和工程 S 2、凝集工程 S 3、濾過工程 S 4 を行えば、強酸性液体 1 A が、高濃度（数十万 ppm 以上）のフッ素、ホウ素を含有する液体であっても、最終的に処理された処理液 2 A 中のフッ素およびホウ素の濃度をさらに減少させることができる。

そして、処理液 2 A に再び酸性物質 1 4 を加えて（酸化工程 P S 4）吸着沈殿工程 S 1、中和工程 S 2、凝集工程 S 3、濾過工程 S 4 を繰り返せば、最終的に処理された処理液 2 A 中のフッ素およびホウ素の濃度を、新しい廃水処理基準値（フッ素の濃度を 8 ppm 以下、ホウ素の濃度を 10 ppm 以下）を満たすように処理することができる。

また、吸着沈殿工程 S 1 を行う前に、強酸性液体 1 A に前中和処理 P S 2 を行ってから強酸性に戻しており、処理する強酸性液体 1 B の酸性度を p H 0.1 ～ 1 程度に調整することができるから、吸着沈殿工程 S 1 を安全に行うことができる。そして、前中和工程 P S 1、前凝集工程 P S 2、前濾過工程 P S 3 を行うことによって、吸着沈殿工程 S 1 を行う前にある程度有害物質を除去しているから、吸着沈殿工程 S 1 におけるハイドロキシアパタイト 1 1 等による有害物質の吸着効率をさらに高くすることができる。

【実施例 1】

銅を含む廃液を、本発明の処理方法（吸着沈殿工程 S 1、中和工程 S 2、凝集工程 S 3、濾過工程 S 4）によって処理した場合と、廃液を中和しながら銅を析出させて分離する処理方法（従来法）によって処理した場合において、処理後の処理液中に含まれる銅および六価クロムの濃度を比較した。

銅を含む廃液は、1 L 中に、銅が 5 0 0 0 ppm、六価クロムが 9 8 ppm 含まれるものを使用した。

液体中の銅の濃度は JIS K0102-52.2（フレイム原子吸光光度法）、六価クロムの濃度は JIS K0102-65.2（ジフェニルカルバジド吸光光度法）によって測定した。

まず、従来法として、廃水 1 L に水酸化ナトリウムを加えた中和（p H 7 ～ 8）してからハイドロキシアパタイト 5 0 g（5 %）加え、その後、沈殿物を凝集剤（商品名：スミブロック（住友化学製））によって凝集させて、凝集物を濾過して取り除いた。

すると、凝集物を取り除いた後の処理液中の銅および六価クロムの濃度は、銅：1 8 0 0 ppm、六価クロム：8 5 ppm であった。

一方、本発明の処理方法として、廃水 1 L にハイドロキシアパタイト 5 0 g（5 %）加えた後、水酸化ナトリウムを加えて中和（p H 7 ～ 8）とし、その後、沈殿物を凝集剤（商品名：スミブロック（住友化学製））によって凝集させて、凝集物を濾過して取り除いた場合、凝集物を取り除いた後の処理液中の銅および六価クロムの濃度は、銅：1 0 ～ 2 3 ppm、六価クロム：1.8 ～ 3.4 ppm である。

そして、処理液に濃硫酸を加えて p H 1 以下にしたのち、上記処理を再度行った場合、処理液中の銅および六価クロムの濃度は、銅：0.6 ppm、六価クロム：0.01

ppmであり、さらに処理液中の銅および六価クロムの濃度を低下させることができ、従来法に比べて銅等を除去する効果が非常に高いことが確認できる。そして、廃水処理基準値（銅 3 ppm、六価クロム 0.5 ppm）を十分に満たすように処理できていることが確認できる。

5 【実施例 2】

フッ素を 160000～170000 ppm、ホウ素を 5000～7000 ppm 含む廃液を、本発明の処理方法（前処理工程、吸着沈殿工程 S 1、中和工程 S 2、凝集工程 S 3、濾過あるいは脱水工程 S 4）によって処理した結果を以下に示す。

液体中のホウ素の濃度は JIS K0102-47.1（メチレンブルー吸光光度法）、フッ素の濃度は JIS K0102-34.1（ランタンアリサリンコンプレキソン法）によって測定した。

まず、前処理工程として、水 1 L を加え 2 L とする。水酸化カルシウム約 500 g（5%）を少しずつ加え、pH 8～10 にする。この状態で 1 時間程以上放置し反応を確実に進行させ、その後凝集剤（商品名：スミフロック（住友化学製））と水を合わせて約 2 L 程度加えて、凝集物を濾過して取り除く。すると、凝集物を取り除いた液体（上記実施形態では、強酸性液体 1 B が該当する）は、フッ素の濃度が 9,700～29,000 ppm、ホウ素の濃度が 620～800 ppm となる。

凝集物を取り除いた液体 1 L に濃硫酸を加え、pH 0.2～0.3 にして約 30 分間放置すると白色の沈殿物が析出する。その後、ハイドロキシアパタイト 5% を加えた後、水酸化カルシウムを加えて約 pH 2～3 にして、ポリ塩化アルミニウム 5% 加える。

ついで、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等を加えて、pH 8～9 ににして 30 分以上放置した後、凝集剤（商品名：スミフロック（住友化学製））と水を合わせて約 2 L 程度加えて、凝集物を濾過して取り除く。すると、凝集物を取り除いた液体（上記実施形態では、処理液 2 A が該当する）は、フッ素の濃度が 1.6 ppm、ホウ素の濃度が 28 ppm となる。

つまり、フッ素を 160000～170000 ppm、ホウ素を 5000～7000 ppm 含む廃液であっても、本発明の方法で処理すれば、凝集物を取り除いた液体中のフッ素濃度は、新しい廃水処理基準値（8 ppm 以下）を満たすように処理すること

ができる。

- そして、凝集物を取り除いた液体 1 L に濃硫酸を加え、pH 0.2～0.3 にして約 30 分間放置すると白色の沈殿物が析出するから、再度ハイドロキシアパタイト 5 % を加えて上記作業を行えば、フッ素の濃度が 0.7 ppm、ホウ素の濃度が 16 ppm となり、
- 5 、フッ素濃度およびホウ素の濃度もさらに減少させることができるから、上記作業を繰り返し行えば、フッ素濃度だけでなくホウ素濃度も新しい廃水処理基準値を満たすように処理することができると考えられる。

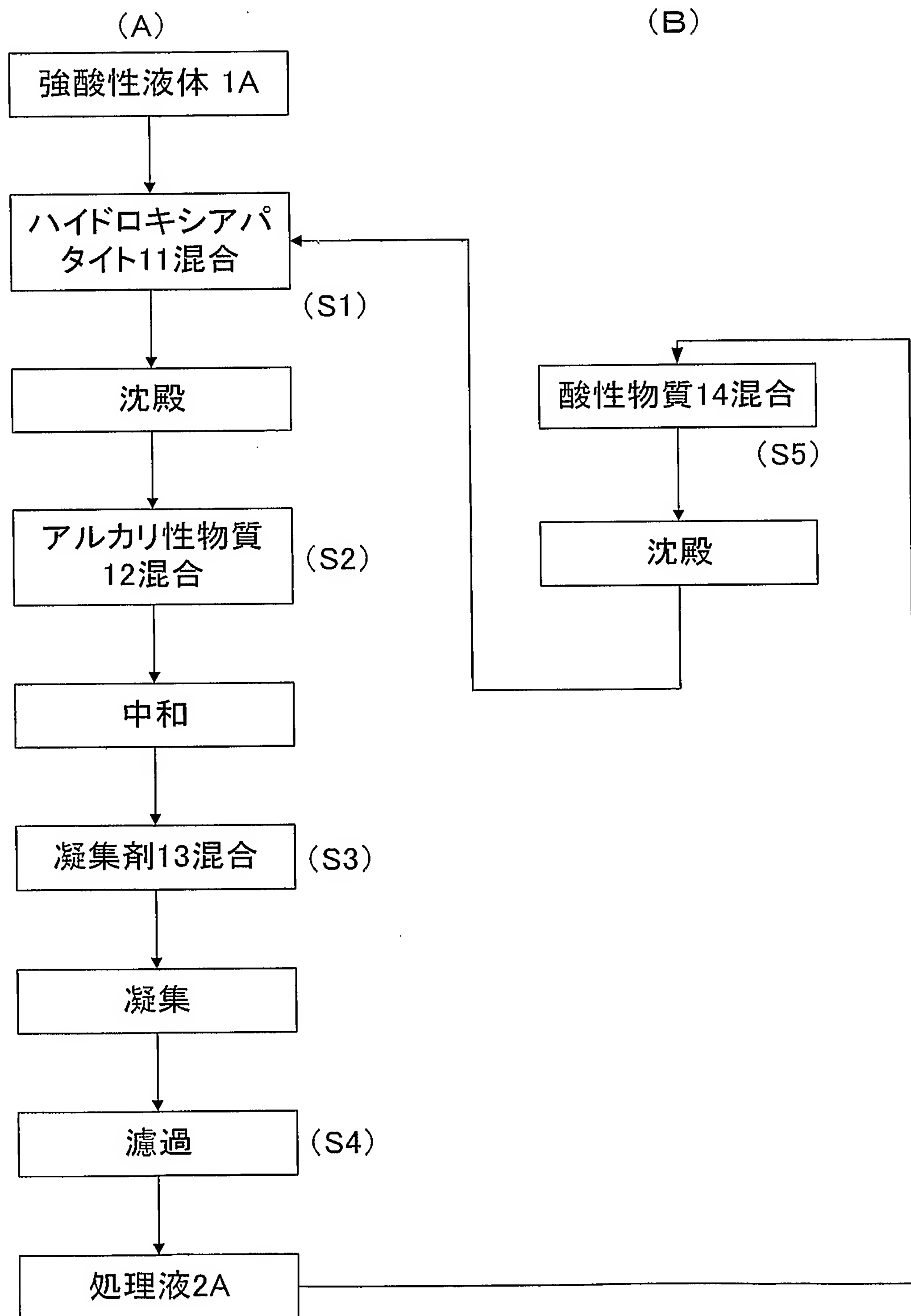
- なお、凝集物を取り除いた液体（上記実施形態では、処理液 2 A が該当する）1 L に酸化アルミニウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム
- 10 等を加えて pH 11～12 としてから、ポリ塩化アルミニウム 5 % 加え pH 3～4 にし、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム（消石灰）、酸化マグネシウム等を加えて、pH 8～9 として 30 分以上放置したのち、その後有機凝集剤（スミフロック等）と水を合わせて約 2 L 程度加えて、凝集物を濾過して取り除いても、フッ素の濃度を 0.8 ppm、ホウ素の濃度を 18 ppm とすることができ、
- 15 フッ素濃度およびホウ素の濃度を減少させることができる。よって、この作業を繰り返しても、フッ素濃度だけでなくホウ素濃度も新しい廃水処理基準値を満たすように処理することができると考えられる。

産業上の利用可能性

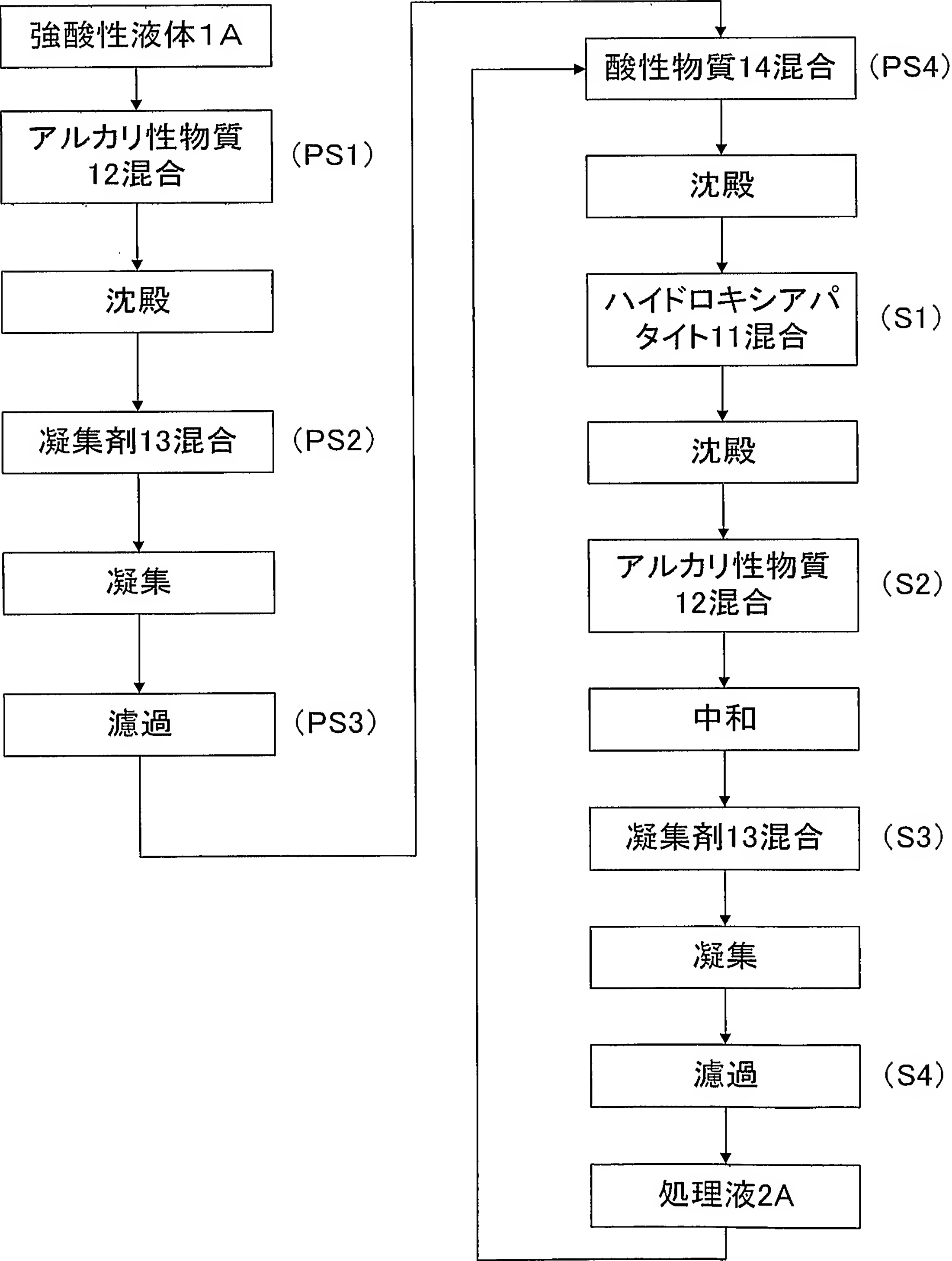
- 20 本発明の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法は、ガラス加工工場や液晶加工工場、メッキ工場、電子部品製造半導体工場、鉄鋼および非鉄金属鋳造工場等から排出される強酸性廃液に含まれる、フッ素やホウ素、銅、鉛、ヒ素、カドミウム、六価クロム、（マンガン、セレン）等の含有物質の除去に適している。

請求の範囲

- 1 有害物質を含有する強酸性液体の処理方法であって、強酸性液体にハイドロキシ
アパタイトを混合して、有害物質を固形成分として沈殿させる吸着沈殿工程と、固
5 形成分が沈殿した酸性処理液に、アルカリ性物質を混合して中和する中和工程と、
中和された中和処理液に凝集剤を混合して、沈殿した固形成分を凝集させる凝集工
程とを、順に実行することを特徴とする有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法
。
- 2 前記吸着沈殿工程を行う前に、強酸性液体にアルカリ性物質を混合して中和する
10 前中和工程と、該前中和工程において中和された前中和処理液に、凝集剤を混合し
、該前中和工程において沈殿した固形成分を凝集させる前凝集工程と、該前凝集工
程によって凝集された固形成分を除去し、固形成分が除去された凝集処理液に、酸
性物質を混合して強酸性液体にする酸化工程とを、順に実行することを特徴とする
請求項 1 記載の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法。
- 15 3 前記吸着沈殿工程において、吸着凝集剤を混合することを特徴とする請求項 1 ま
たは 2 記載の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法。
- 4 前記吸着沈殿工程において、ハイドロキシアパタイトを加えてから、吸着凝集剤
を混合することを特徴とする請求項 3 記載の有害物質を含有する強酸性廃水の処理
方法。
- 20 5 前記吸着沈殿工程から前記凝集工程までを繰り返し実行する場合において、前記
凝集工程後において、固形成分が除去された処理液を強酸性にすることを特徴とす
る請求項 1、2、3 または 4 記載の有害物質を含有する強酸性廃水の処理方法。
- 6 前記凝集工程において、中和処理液を弱酸性からアルカリ性の処理液にしてから
、凝集された固形成分を除去することを特徴とする請求項 5 記載の有害物質を含有
25 する強酸性廃水の処理方法。

1/2
FIG.1

2/2
FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C02F1/28, 1/52, 1/58, 1/66, 9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C02F1/28, 1/52, 1/58, 1/66, 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-192481 A (Toyo Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 July, 1997 (29.07.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-370093 A (Shimonoseki Mitsui Kagaku Kabushiki Kaisha), 24 December, 2002 (24.12.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 08-182984 A (Toto Ltd.), 16 July, 1996 (16.07.96), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 July, 2004 (05.07.04)

Date of mailing of the international search report

27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F 1/28, 1/52, 1/58, 1/66, 9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F 1/28, 1/52, 1/58, 1/66, 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-192481 A (東洋電化工業株式会社) 1997. 07. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-370093 A (下関三井化学株式会社) 2002. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 08-182984 A (東陶機器株式会社) 1996. 07. 16, 全文, 図1-5 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
富永 正史

4D 8616

電話番号 03-3581-1101 内線 3421